

0. 775516

На правах рукописи

Якупов Алмас Айратович

**ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ,
ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ МИКРОВОЛНОВЫМ
ИЗЛУЧЕНИЕМ**

05.17.04 – Технология органических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2009

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ОАО «Нижнекамскнефтехим» и в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ликумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Дияров Ирик Нурмухаметович

кандидат технических наук
Иванов Валерий Васильевич

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский
институт органического синтеза, г.Москва

Защита состоится «18» марта 2009 г. в 10.00 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский
государственный технологический университет» по адресу:

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «3» февраля 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000506813

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черцова

Е.Н. Черцова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Становление нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, как отрасли, произошло после внедрения деструктивных процессов переработки нефти и нефтепродуктов – крекинга и пиролиза, а затем и синтеза из полученных продуктов необходимых соединений. Несмотря на интенсивные исследования по разработке новых методов пиролиза, за последние 40-50 лет все изменения в этой технологии касались изменения конструкций печей и radiantных змеевиков – трубчатых реакторов. В результате, выход этилена на современной печи пиролиза типа SRT-VI фирмы ABB Lummus Global составляет 30 % масс, максимальная возможная нагрузка по сырью составляет 40 т/час. Дальнейшее увеличение выходов этилена и других продуктов термического пиролиза при сохранении селективности, высоких нагрузок по сырью, пробегов печей и ряда других показателей проблематично. Решением данной проблемы может явиться внедрение новых технологий, позволяющих увеличить образование целевых продуктов пиролиза. При этом, следует учитывать, что полная замена термических печей потребует колоссальных финансовых затрат. Поэтому, вариант модернизации существующих установок более перспективен, так как затраты окупятся за короткий срок. Одним из перспективных направлений интенсификации реакций органического синтеза является использование микроволнового излучения, что приводит к увеличению скорости соответствующих реакций в десятки и сотни раз по сравнению с традиционными способами. Во многих случаях происходит увеличение селективности и выходов целевых продуктов. Авторы работ по использованию микроволнового излучения в органическом синтезе полученные эффекты связывают с тепловой составляющей воздействия. Кроме того, многие отмечают, так называемые, «нетермические» составляющие эффекта. Так, например, при воздействии микроволнового излучения возможен электрический пробой диэлектрика при относительно низкой напряженности поля, т.е. ионизация с образованием свободных зарядов и радикалов. Известно, что процесс пиролиза углеводородов протекает по цепному свободно-радикальному механизму. Введение радикалов или веществ, разлагающихся на радикалы, в процессе пиролиза приведет к инициированию разложения углеводородов.

В связи с вышесказанным, изучение возможности интенсификации процесса пиролиза с использованием микроволнового излучения, которое не требует существенной модернизации печей пиролиза, является актуальным.

Целью работы является установление закономерностей процесса пиролиза углеводородного сырья в присутствии воды, предварительно обработанной микроволновым излучением.

Научная новизна. Впервые показана возможность интенсификации процесса пиролиза в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды. Выявлена принципиальная возможность привлечения в качестве сырья пиролиза более высококипящего прямогонного бензина.

Практическая значимость. Установлено, что использование обработанной микроволновым излучением воды для разбавления углеводородов при пиролизе приводит к увеличению выходов целевых продуктов – этилена, пропилена, бензола.

Разработана математическая модель пиролиза углеводородов как в присутствии необработанной, так и в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды, позволяющая прогнозировать выходы продуктов пиролиза при различных условиях пиролиза различного углеводородного сырья. Модель применима как для лабораторной установки пиролиза, так и для промышленной.

Предложена технологическая схема обработки технологической воды микроволновым излучением и пара разбавления на заводе Этилена ОАО "Нижнекамскнефтехим". Выдано техническое задание на проектирование и изготовление промышленной микроволновой установки, осуществляющей обработку воды.

Апробация работы. Результаты работ представлены на конференции студентов и аспирантов Казанского государственного технологического университета в 2006 году (Казань, 2006), на международной научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия-2006» (Уфа, 2006), на XII международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2008).

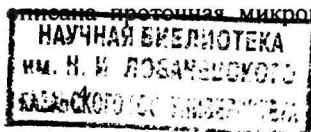
Публикации работы. По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 3 тезисов докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 227 наименований, а также 2 приложений. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включающего 39 таблиц и 44 рисунков.

Во введении обоснована актуальность и новизна работы, определена цель исследования.

В первой главе изложено современное состояние производства низших олефинов, перспективы и варианты развития процесса пиролиза, а также применение микроволнового излучения (МВИ) в процессах органического синтеза и, в частности, в пиролизе. Были проанализированы накопленные экспериментальные данные по влиянию МВИ на различные процессы органического синтеза. Изложены современные представления о протекающих процессах в веществе при обработке его МВИ. Рассмотрены особенности влияния микроволнового излучения на воду.

Во второй главе приведены характеристики исходного углеводородного сырья пиролиза и вспомогательных материалов. Изложены использованные в работе методики анализа исходных и полученных продуктов, методики обработки полученных результатов и расчета материального баланса пиролиза углеводородного сырья. Также



фирмы ООО «Газоочистка» и лабораторная установка пиролиза, приведена методика проведения опытов.

В третьей главе приведены полученные результаты исследования влияния предварительной микроволновой обработки воды, используемой для получения пара разбавления при пиролизе. Приведены основные закономерности влияния технологического режима пиролиза и параметров обработки воды МВИ на выходы продуктов пиролиза.

В четвертой главе приведено описание разработанной математической модели на основе массива полученных данных экспериментов пиролиза углеводородов. Приведены гипотезы о механизме протекания пиролиза в присутствии воды, предварительно обработанной МВИ.

В пятой главе на основе полученных результатов пиролиза приведены основные преимущества использования МВИ при пиролизе. Приведены данные по влиянию обработки воды МВИ на структуру образующегося кокса при пиролизе. Также описана существующая схема получения пара разбавления на заводе Этилена ОАО «Нижнекамскнефтехим» и возможные варианты осуществления процесса обработки пара и технологической воды МВИ.

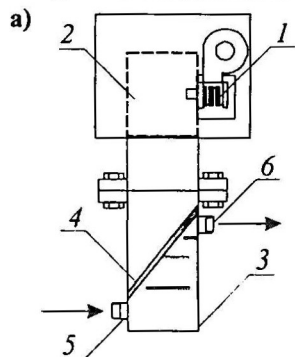
Благодарности. Автор выражает благодарность начальнику лаборатории нефтепереработки и пиролиза НТЦ ОАО "НКНХ" к.т.н. Екимовой А.М. за помощь и консультацию в выполнении и обсуждении работы, а также всей лаборатории за практическую помощь. Также автор выражает благодарность коллективу фирмы ООО "Газоочистка" во главе с Мюллером Р.Ф., за аппаратное обеспечение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе использована проточная микроволновая установка (рис.1а). Электромагнитное излучение генерируется в узле МВИ (1), состоящего из магнетрона М-105 с рабочим напряжением анода 4 кВ, напряжением накала 6,3 В. Далее, по волноводу (2), представляющего собой металлическую трубу прямоугольного сечения, электромагнитное излучение передается в резонаторную камеру (3). Камера представляет собой прямоугольную металлическую емкость со специальными фторопластовыми вставками, создающие режим стоячей волны. Обрабатываемая жидкая среда поступает через штуцер (5) в камеру (3), где происходит обработка жидкой среды микроволновым излучением. Мощность микроволновой установки составляла 1,3 кВт, частота излучения 2,45 МГц.

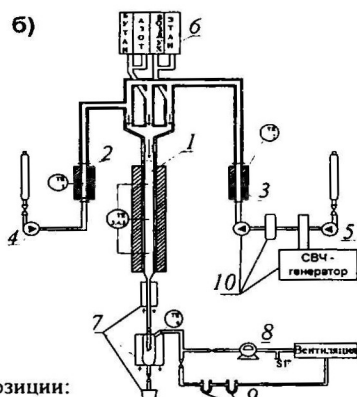
Исследование влияния микроволновой обработки воды, используемой для разбавления углеводородов в процессе пиролиза, проводили на проточной установке (рис.1б). Пиролиз осуществляли при температурах $805\text{ }^{\circ}\text{C} \div 855\text{ }^{\circ}\text{C}$, времени контакта $0,30 \div 0,40$ сек. Соотношение водяной пар : сырье изменяли в интервале $0,3 : 1,0 \div 0,6 : 1,0$ масс. В вышеуказанных условиях можно варьировать режим работы промышленных печей. Для оценки степени воздействия излучения на воду использовали температуру, достигаемую при обработке воды, и удельную энергию, затрачиваемую на обработку. В ходе

экспериментов воду обрабатывали до температур 50-100 °С, что составило на 1 грамм воды 220-440 Дж поглощенной энергии.



Позиции:

- 1 – узел МВИ;
- 2 – волновод;
- 3 – резонаторная камера;
- 4 – фторопластовые вставки;
- 5 – входной штуцер;
- 6 – выходной штуцер.



Позиции:

- 1 – реактор пиролиза
- 2,3 – испарители сырья и воды
- 4,5 – насосы сырья и воды
- 6 – узел подачи газов
- 7 – «ловушка» жидких продуктов
- 8 – газовый счетчик
- 9 – U-образные трубки с хлористым кальцием и аскаритом
- 10 – микроволновая установка и узел подачи обработанной воды
- TE1, TE2, TE345, TE6 – термопары

Рис.1 – Принципиальная схема а) микроволновой установки (ООО «Газоочистка») и б) установки пиролиза

В качестве сырья пиролиза использовали:

1) прямогонный бензин (пределы кипения 40-175 °С; плотностью 0,706 г/см³; групповой углеводородный состав (% масс): *n*-парафины – 32,3, изопарафины – 36,3, нафтены – 24,0, ароматические углеводороды – 6,7, непредельные углеводороды – 0,2);

2) высококипящий прямогонный бензин (пределы кипения 40-193 °С; плотностью 0,727 г/см³; групповой углеводородный состав (% масс): *n*-парафины – 29,8, изопарафины – 34,4, нафтены – 25,5, ароматические углеводороды – 9,8, непредельные углеводороды – 0,2);

3) этан (углеводородный состав (% масс): этан – 99,86, этилен – 0,14);

4) бутановую фракцию (углеводородный состав (% масс): *n*-бутан – 92,08, изобутан – 3,49, сумма всех бутиленов – 3,30, C5 углеводороды – 0,17, C3 углеводороды – 0,92, C1-C2 углеводороды – 0,04).

Для разбавления углеводородов при пиролизе использовали дистиллированную и технологическую воду этиленового производства.

Углеводородный состав сырья пиролиза, пирогаза и пироконденсата анализировали хроматографическим методом. Количество кокса определяли при его выжиге по количеству образовавшегося CO₂.

Расчет материального баланса пиролиза углеводородов проводили по методике ВНИИОС.

Пиролиз прямогонного бензина

Модельные испытания, проведенные с использованием дистиллированной воды, обработанной МВИ в СВЧ-печи периодического действия, показали увеличение образования газообразных продуктов пиролиза, в частности, увеличение образования низших олефинов (табл.1). Рост выходов этилена и пропилена составили 9-10 и 5-6 % отн., соответственно.

Таблица 1 – Пиролиз прямогонного бензина в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением дистиллированной воды
(условия: $T=810\text{ }^{\circ}\text{C}$; время контакта – 0,45 сек; H_2O : сырье – 0,5 : 1,0 масс)

Микроволновая обработка воды			Концентрация компонента в пирогазе, % об.		Объем пирогаза при н.у., дм^3	Выход, % масс		Относительный рост выхода, % отн.	
Мощность, Вт	Удельная затрата энергии, Дж/г	Температура воды после обработки, $^{\circ}\text{C}$	этилен	пропилен		этилен	пропилен	этилен	пропилен
без обработки			29,47	13,29	65,72	24,21	16,35		
360	413	до кипения	30,30	13,11	70,24	26,60	17,29	6,9	5,7
600	294	70	29,27	13,05	68,80	25,69	16,84	6,1	3,0
600	468	до кипения	30,22	13,09	70,00	26,43	17,18	9,2	5,1
600	456	до кипения	30,35	13,00	70,00	26,58	17,06	9,7	4,3

Так как процесс пиролиза в промышленных условиях проводят в непрерывном режиме, для проведения обработки воды МВИ была использована проточная микроволновая установка (рис.1а). Пиролиз в присутствии обработанной МВИ технологической воды протекает с более высоким выходом газовой части продуктов на 8,1 % масс и с меньшим выходом жидкой части продуктов (табл.2), чем в присутствии необработанной. Жидкая часть снижается как за счет снижения светлых углеводородов – пироконденсата – на 6,0 % масс, так и за счет снижения тяжелой смолы пиролиза на 1,7 % масс. Снижение образования тяжелой смолы пиролиза сопровождается снижением образования кокса с 0,15 до 0,09 % масс, что составляет 40 % отн.

Покомпонентный материальный баланс разложения прямогонного бензина без учета потерь при пиролизе (табл.3) показал, что газовая часть продуктов пиролиза в основном увеличивается за счет увеличения выходов метана, этилена и пропилена на 1,5 %, 2,0 %, 1,0 % масс, соответственно. Уменьшение выхода жидкой части продуктов пиролиза связано со снижением выхода фракции C5, неароматической фракции C6-C8, тяжелой смолы пиролиза на 1,0 %, 2,0 %, 1,5 % масс, соответственно, что косвенно свидетельствует об увеличении конверсии прямогонного бензина. Выход суммы ароматических углеводородов C6-C8 не изменился, но, при этом, изменилось распределение этих углеводородов в сторону увеличения содержания бензола на 1,0 % масс с соответствующим снижением содержания алкилароматических углеводородов C7-C8.

Таблица 2 – Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина в присутствии необработанной (НО) и предварительно обработанной технологической воды микроволновым излучением (МВИ)

(условия: T=845 °C; время контакта – 0,45 сек; H₂O : сырье – 0,5 : 1,0 масс)

Показатели	НО		МВИ	
	грамм	% масс	грамм	% масс
Взято:				
Прямогонный бензин	1695	100	1720	100
Получено:				
Газовообразные продукты	1351,8	79,75	1512,2	87,92
Жидкие продукты, в том числе:	309,4	18,25	180,9	10,52
Осветленный пироконденсат к.к. ~200°C	232,5	13,72	132,8	7,72
Тяжелые смолы н.к. 200 °C и выше	76,9	4,54	48,1	2,80
Кокс	2,6	0,15	1,5	0,09
Потери	31,2	1,84	25,4	1,48
Итого	1695	100	1720	100

Таблица 3 - Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина в присутствии необработанной (НО) и предварительно обработанной технологической воды микроволновым излучением (МВИ), % масс

(условия: T=845 °C; время контакта – 0,45 сек; H₂O : сырье – 0,5 : 1,0 масс)

Компонент	НО	МВИ	Компонент	НО	МВИ
Водород	1,29	1,35	Σ у/в C5	5,95	4,87
Метан	13,74	15,27	Σ неар. у/в C6-C8	4,42	2,76
Этан	2,85	3,25	Σ ар. у/в C6-C8	8,85	8,88
Этилен	27,75	29,64	Бензол	4,83	6,01
Ацетилен	0,36	0,36	Толуол	2,03	1,63
Пропан	0,36	0,38	Σ ксилолов	0,82	0,47
Пропилен	16,74	17,60	Стирол	0,91	0,61
МАПД	0,45	0,41	Этилбензол	0,27	0,18
Σ бутанов	0,78	0,77	Σ у/в C9+	0,89	0,44
Σ бутиленов	5,34	5,39	ТСП	4,94	3,31
Дивинил	4,99	5,09	Кокс	0,1555	0,0907
Σ C4H6 + C4H4	0,15	0,13	Итого	100,00	100,00

Исходя из представленных данных можно сказать, что использование предварительно обработанной МВИ технологической воды для разбавления углеводородов приводит к ускорению первичных реакций расщепления углеводородов с замедлением скоростей вторичных реакций типа Дильса-Альдера, поликонденсации, приводящих к образованию бензола, алкилароматики, тяжелых смол и в дальнейшем к образованию сложных многоядерных ароматических углеводородов – кокса. Более высокий выход бензола связан с увеличением скоростей реакций деалкилирования алкилароматических углеводородов, что свидетельствует о радикальном механизме инициирования разложения углеводородов.

Анализ результатов опытов по влиянию температуры пиролиза и степени обработки МВИ дистиллированной воды на показатели пиролиза показал (рис.2), что обработка воды до температур 50-80 °C при всех

температурах пиролиза практически не оказывает влияния на выходы продуктов, в частности, на выход этилен и пропилен. При доведении воды до кипения – температура обработки 90-100 °С (затраты энергии на обработку 410-440 Дж/г) происходит резкое увеличение выходов этих продуктов. Относительное изменение выходов продуктов при использовании обработанной МВИ дистиллированной воды в указанных температурах пиролиза практически одинаково – газовая часть продуктов пиролиза увеличивается в основном за счет увеличения выходов, в среднем, этилена на 2,5 % масс, пропилена на 1,0 % масс, метана на 1,0 % масс при практически неизменных выходах остальных газовых продуктов.

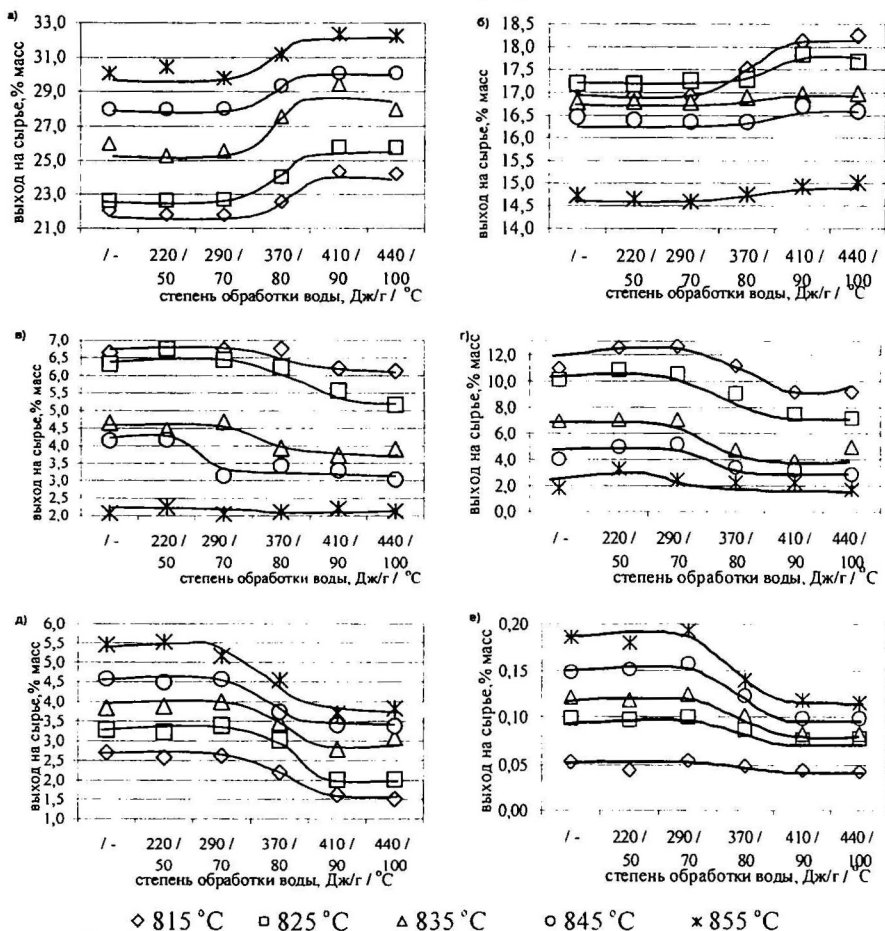


Рис.2 – Зависимость выходов продуктов от температуры пиролиза и от степени обработки дистиллированной воды микроволновым излучением: а) этилен; б) пропилен; в) фракция С5; г) фракция неароматических углеводородов С6-С8; д) тяжелая смола пиролиза; е) кокс.

Наблюдаемое снижение выхода жидкой части продуктов пиролиза, при использовании обработанной МВИ воды, для исследованных условий пиролиза, как уже отмечалось, связано с уменьшением выхода фракции С5 (рис.2в), неароматических углеводородов С6-С8 (рис.2г), тяжелой смолы (рис.2д). При этом, видна аналогичная закономерность изменения выходов от степени обработки воды МВИ – резкое снижение образования этих продуктов наблюдается при использовании воды, обработанной до температур 90-100 °С.

Снижение времени контакта приводит к снижению выходов низших олефинов (рис.3). Использование же обработанной МВИ дистиллированной воды при снижении времени контакта с 0,45 сек до 0,40 сек приводит к тому, что выходы этилена и пропилена остаются на том же уровне, что и при использовании необработанной воды. Этот факт свидетельствует о том, что микроволновое воздействие на воду позволяет проводить процесс пиролиза при более высокой производительности без снижения выходов низших олефинов.

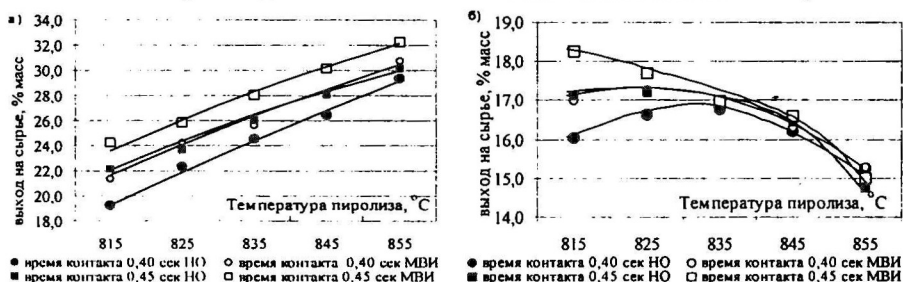


Рис.3 – Зависимость выходов этилена (а) и пропилена (б) от температуры пиролиза и времени контакта в присутствии необработанного (НО) и предварительно обработанного микроволновым излучением (МВИ) дистиллированной воды

Технологическая вода этиленового производства по примесям (табл.4) значительно отличается от дистиллированной. Пиролиз прямогонного бензина показал (табл.5), что при использовании обработанной технологической воды эффект увеличения выходов продуктов выше, чем при использовании дистиллированной. Содержание примесей в воде приводит к интенсификации процессов, протекающих в воде при воздействии на нее микроволнового излучения, что и приводит к более высокому эффекту при пиролизе. Дальнейшие опыты проводили с использованием только технологической воды.

В зависимости от вида сырья пиролиза, степень его разбавления водяным паром меняют. Чем более высококипящее сырье, тем сильнее разбавляют углеводороды. Со снижением степени разбавления выход газообразных продуктов, в частности, этилена и пропилена (рис.4), снижается, а выход жидких – увеличивается. Это связано с повышением парциального давления углеводородов в зоне реакции, что приводит, согласно принципу Ле-Шателье, к смещению равновесия в сторону реакций, протекающих с уменьшением объема. Использование воды обработанной МВИ позволило получить при более низкой степени разбавления такие же выходы продуктов

пиролиза, как и при более высокой степени разбавления, но без обработки воды. Например, при соотношении пар : сырье – 0,4 : 1,0 масс выходы этилена и пропилена такие же или несколько выше, как и при обычном пиролизе при соотношении пар : сырье – 0,5 : 1,0 масс. Таким образом, показана возможность снижения количества пара разбавления при сохранении выходов основных продуктов.

Таблица 4 – Химический состав примесей содержащихся в технологической воде этиленового производства

Неорганические соединения	мкг/дм ³	Углеводороды	% масс
Cl ⁻	350	метанол	0,01024
SO ₄ ²⁻	1320	этанол	0,00024
HCO ₃ ⁻	140	бензол	0,00056
K ⁺ +Na ⁺	650	толуол	0,00027
Mg ²⁺	120	инден	0,00011
Ca ²⁺	190	нафталин	0,00023
		фенол	0,00925
		метилфенол	0,00056

Таблица 5 – Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина в присутствии обработанной МВИ дистиллированной и технологической воды
(условия: T=845 °С; время контакта – 0,45 сек; H₂O : сырье – 0,5 : 1,0 масс)

Показатели	Дистиллированная вода		Технологическая вода	
	грамм	% масс	грамм	% масс
Взято:				
Прямогонный бензин	1706	100	1720	100
Получено:				
Газовые продукты	1452,2	85,12	1512,2	87,92
Жидкие продукты, в том числе:	234,1	13,72	180,9	10,52
Осветленный пироконденсат к.к. –200°С	183,7	10,77	132,8	7,72
Тяжелые смолы н.к. 200 °С и выше	50,3	2,95	48,1	2,80
Кокс	1,7	0,10	1,5	0,09
Потери	18,1	1,06	25,4	1,48
Итого	1706	100	1720	100

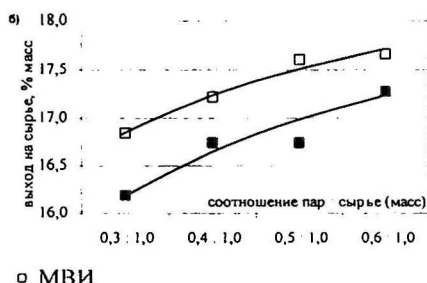
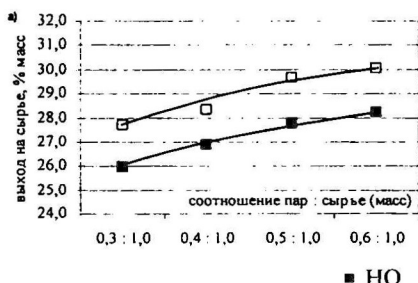


Рис.4 – Зависимость выходов продуктов пиролиза от степени разбавления сырья водяным паром неочищенной (НО) и предварительно обработанной МВИ технологической воды: а) этилена; б) пропилена.

Так как пиролиз крупнотоннажный процесс, то микроволновое воздействие на всю воду требует высокой мощности микроволновой установки. Для оценки возможности обработки части воды были испытаны смеси необработанной и обработанной МВИ воды (рис.5). Максимальный эффект наблюдается при воздействии на весь поток воды, содержание в смеси необработанной воды выше 50 %, рост выходов продуктов не наблюдается. Также было установлено, что вода со временем теряет свои свойства, и максимальный эффект увеличения выходов продуктов пиролиза наблюдается при использовании воды, обработанной за 1 час до опыта (рис.6).

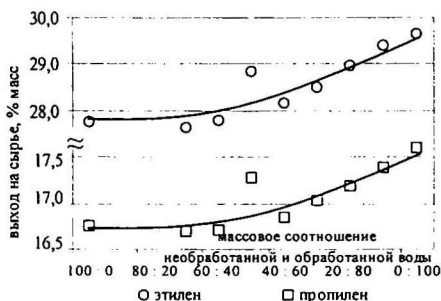


Рис.5 – Выходы этилена и пропилена при пиролизе в присутствии воды, полученной смешением необработанной и предварительно обработанной МВИ технологической воды



Рис.6 – Зависимость выходов этилена и пропилена при пиролизе в присутствии обработанной МВИ технологической воды от времени между обработкой и пиролизом

Таким образом, использование предварительно обработанной микроволновым излучением воды для разбавления углеводородов при пиролизе в промышленных печах приведет к увеличению конверсии углеводородного сырья с увеличением образования целевых продуктов и снижением смоло- и коксообразования. Увеличение выработки этилена и пропилена составят 10 % и 7 % отн., соответственно. Образование бензола увеличится на 24 % отн. при практически неизменном суммарном выходе ароматических углеводородов С6-С8. Образование побочных продуктов – неароматических углеводородов С6-С8 и тяжелой смолы пиролиза – снизится на 37 % и 33% отн., соответственно. При этом, образование кокса уменьшится на 30 % отн., что, применительно к промышленным печам, приведет к увеличению пробега печи пиролиза в среднем на 450 часов.

Пиролиз высококипящего прямогонного бензина

Главные ограничения по температуре конца кипения прямогонного бензина заключаются в низком выходе низших олефинов, и в высоком – тяжелой смолы и кокса при повышении этого показателя. Пиролиз, так называемого, тяжелого прямогонного бензина с температурой конца кипения 193 °С, как и следовало ожидать, протекает с меньшим образованием газообразных продуктов пиролиза и с более высоким образованием жидких продуктов и кокса (табл.6,7).

Таблица 6 – Материальный баланс пиролиза тяжелого прямогонного бензина в присутствии необработанной (НО) и предварительно обработанной микроволновым излучением (МВИ технологической воды

Показатели	НО		МВИ	
	грамм	% масс	грамм	% масс
Взято:				
Сырье	1698,0	100,00	1706,0	100,00
Получено:				
Газовые продукты	1184,7	69,77	1357,4	79,57
Жидкие продукты, в том числе:	486,2	28,63	332,4	19,48
Осветленный пироконденсат к.к. ~200°C	372,8	21,96	263,3	15,43
Тяжелые смолы н.к. 200 °С и выше	113,4	6,68	69,1	4,05
Кокс	2,9	0,17	1,9	0,11
Потери	24,2	1,43	14,3	0,84
Итого	1698,0	100,00	1706,0	100,00

Таблица 7 – Выходы некоторых продуктов пиролиза прямогонного бензина с температурой конца кипения 175 °С и 193 °С в присутствии необработанной (НО) и обработанной микроволновым излучением (МВИ) технологической воды (условия: T=845 °С; время контакта – 0,45 сек; H₂O : сырье – 0,5 : 1,0 масс)

Компонент	Сырье пиролиза			
	Прямогонный бензин (40-175°C)		Прямогонный бензин (40-193°C)	
	НО	МВИ	НО	МВИ
Водород	1,29	1,35	1,08	1,20
Метан	13,74	15,27	13,45	14,67
Этилен	27,75	29,64	26,81	27,90
Пропилен	16,74	17,60	16,46	16,93
Σ бутиленов	5,34	5,39	5,15	5,31
Дивинил	4,99	5,09	4,71	4,85
Σ у/в C5	5,95	4,87	5,78	5,71
Σ неар. у/в C6-C8	4,42	2,77	3,62	3,42
Σ ар. у/в C6-C8	8,85	8,88	10,69	10,40
Бензол	4,83	6,01	6,00	6,33
Σ у/в C9+	0,89	0,44	0,90	0,40
ТСП	4,94	3,31	6,49	4,10
Кокс	0,1555	0,0907	0,1537	0,1102

Меньшее образование газовой части продуктов пиролиза в основном связано с низким выходом водорода, метана, этилена, высокое образование жидких продуктов – с высоким выходом ароматических углеводородов, тяжелой смолы и кокса. Причиной низких выходов низших олефинов и высоких ароматических углеводородов является повышенное содержание ароматических и высококипящих углеводородов в исходном сырье – тяжелом прямогонном бензине – 9,8 % масс против 6,7 % масс в обычном прямогонном бензине. Вследствие высокой термической стабильности ароматические кольца при условиях пиролиза не разлагаются, а подвергаются реакциям конденсации и поликонденсации, что и приводит к образованию в больших количествах ароматических углеводородов, тяжелой смолы и кокса. Низкий выход низших

олефинов связан с низким содержанием парафиновых углеводородов в тяжелом прямогонном бензине – 64,2 % масс против 68,6 % масс в обычном прямогонном бензине.

При пиролизе тяжелого прямогонного бензина в присутствии обработанной МВИ технологической воды соблюдаются те же закономерности, как и при пиролизе обычного прямогонного бензина. Результаты пиролиза тяжелого прямогонного бензина в присутствии обработанной МВИ воды показали, что выход газовой части продуктов пиролиза увеличивается на 9,8 % масс с соответствующим снижением выхода жидких продуктов пиролиза. Выход газовой части продуктов пиролиза увеличивается за счет увеличения выходов этилена на 2,1 %, пропилена – 0,5 %, метана – 1,2 % масс (табл.7). Уменьшение выхода жидкой части продуктов пиролиза связано с уменьшением выходов, в среднем, неароматических углеводородов C6-C8 на 1,5 % масс, тяжелой смолы пиролиза на 2,0 % масс. В сумме, выход ароматических углеводородов C6-C8 практически не изменился. Наряду со снижением образования тяжелой смолы пиролиза наблюдается снижение образования кокса в среднем на 0,05 % масс, что составляет 31 % отн.

Использование обработанной МВИ воды позволило снизить выход кокса при пиролизе высококипящего прямогонного бензина, а выходы целевых продуктов практически такие же, что и при пиролизе более низкокипящего прямогонного бензина. При практически равных выходах этилена и пропилена, выход бензола выше на 1,5 % масс, что, как отмечалось ранее, связано с высоким содержанием ароматических углеводородов в тяжелом прямогонном бензине, не разлагающихся по бензольному кольцу. Увеличение конца кипения прямогонного бензина позволит значительно расширить сырьевую базу пиролиза.

Пиролиз газообразного сырья

При пиролизе этана жидких продуктов практически не образуется. Небольшая доля образовавшегося бензола, толуола и углеводородов C5 содержится в газовых продуктах. Основными продуктами пиролиза этана в изученных условиях (при конверсии 46,5 – 74,0 %) являются водород, метан, этилен, в незначительных количествах образуется ацетилен, пропилен, дивинил, бензол. По сравнению с пиролизом этана, при пиролизе бутановой фракции образуется широкий спектр продуктов, близкий к составу продуктов пиролиза прямогонного бензина. В частности, при пиролизе бутановой фракции в большом количестве, кроме этилена, образуется пропилен, бензол.

При использовании в качестве пара разбавления предварительно обработанной МВИ технологической воды, как и в случае пиролиза прямогонного бензина, наблюдается увеличение степени разложения исходного газообразного сырья пиролиза и происходит увеличение целевого продукта пиролиза – этилена (рис.7). При пиролизе бутановой фракции использование обработанной МВИ воды приводит к снижению образования жидких продуктов – осветленного пирококсовсеса – от 5,16 до 2,28 % масс (табл.8).

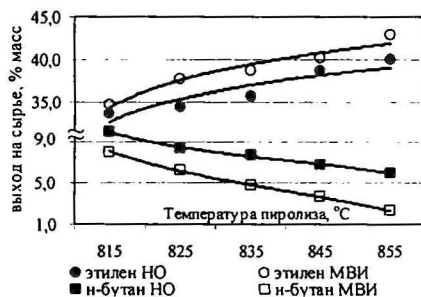


Рис.7 – Зависимость выходов продуктов пиролиза этана а) и бутановой фракции б) от температуры пиролиза в присутствии необработанной (НО) и предварительно обработанной МВИ технологической воды

Таблица 8 – Материальный баланс пиролиза газообразного сырья в присутствии необработанной (НО) и предварительно обработанной микроволновым излучением (МВИ) технологической воды, % масс

Показатели	Сырье – этан				Сырье – бутановая фракция			
	НО		МВИ		НО		МВИ	
	грамм	% масс	грамм	% масс	грамм	% масс	грамм	% масс
Взято:								
Сырье	1716,0	100,00	1710,0	100,00	1705,0	100,00	1708,0	100,00
Получено:								
Газовые продукты	1698,3	98,97	1700,1	99,42	1604,9	94,13	1652,4	96,74
Жидкие продукты, в том числе:	0,0	0,00	0,0	0,00	87,9	5,16	38,9	2,28
Осветленный пироконденсат к.к. ~200°C	0,0	0,00	0,0	0,00	87,9	5,16	38,9	2,28
Тяжелые смолы н.к. ~ 200 °C	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
Кокс	1,3	0,08	0,7	0,04	1,9	0,11	1,3	0,08
Потери	16,4	0,96	9,2	0,54	10,3	0,60	15,4	0,90
Итого	1716,0	100,00	1710,0	100,00	1705,0	100,00	1708,0	100,00

Выход кокса снижается на 0,014 % масс или 14 % отн., в случае пиролиза этана, и на 0,016 % масс или 23 % отн., в случае пиролиза бутановой фракции.

Таким образом, при пиролизе газообразного сырья – бутановой фракции и этана – увеличение выхода этилена в среднем составит 7 % отн. Образование кокса снизится на 14-23 % отн., что, применительно к промышленным печам, приведет к увеличению пробега печи пиролиза на 200 – 350 часов.

Математическая модель пиролиза

Как известно, пиролиз углеводородов – это сложный процесс преобразования компонентов исходного сырья путем последовательных и

параллельных реакций, протекающих по цепному свободно-радикальному механизму. Поэтому, составлять математическую модель исходя из механизма процесса пиролиза является достаточно сложной задачей. Составление полуэмпирической модели, максимально упрощенной, но адекватно описывающей всю совокупность полученных экспериментальных данных, в данном случае, является достаточной.

Выходы продуктов пиролиза углеводородов зависит от следующих параметров:

$$B = f(S, X_j, T_{\max}, p_{\max}, PMS)$$

где: B – выход продукта, % масс; S – характеристика сырья (углеводородный состав для газообразного сырья); X_j – конверсия j компонента; T_{\max} – температура пиролиза; p_{\max} – парциальное давление углеводородов; PMS – параметр молекулярных столкновений. Для расчета конверсии углеводородов $X_{j\max}$ использовали константы скорости их разложения по описанным в литературе подходам.

Если сырье пиролиза – прямогонный бензин, тогда для его описания использовали параметры, выведенные из физико-химических свойств сырья: $BMC I$ – корреляционный индекс $BMC I$ (фактор «ароматичности»); K_w – фактор «парафинистости»; $C : H$ – отношение чисел атомов углерода и водорода; M – средняя молекулярная масса сырья; $[H_{am}]$ – концентрация атомов водорода, связанных с вторичными и третичными атомами углерода в пиролизном сырье.

Разработанная математическая модель является аддитивной относительно приведенных в ней параметров и их сочетаний и отличается отсутствием свободного члена (поправочного коэффициента). В зависимости от вида продукта, структура модели включает до 15 числовых коэффициентов, которые были определены обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

$$B = a_0 + \sum_{j=1}^m a_j x_j + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{u=2}^m a_{ju} x_j x_u, \quad u > j$$

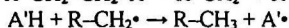
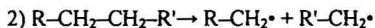
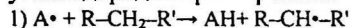
где: x_i, x_u – вышеприведенные параметры; a_i, a_{iu} – параметры модели, определенные путем статистической обработки полученных на объекте экспериментальных данных.

Механизм инициированного пиролиза

Определенные константы скорости разложения этана и н-бутана при использовании обработанной МВИ воды выше, чем при использовании обычной (рис.8). При расчете конверсии сырья X_j с учетом этих констант в полученной ранее модели, мы получили модель которая адекватно описала пиролиз инициированный обработанной МВИ водой.

Известно, что использование в качестве инициаторов процесса пиролиза водорода, различных пероксидов, галогеноводородной кислоты приводит к аналогичным изменениям в константах скоростей реакций разложения углеводородов. Механизм действия вышеуказанных соединений хорошо

изучен. Ниже показаны два возможных механизма инициирования разложения углеводородов при пиролизе:



где: A^{\bullet} – иницирующий радикал, A'^{\bullet} – радикал, способный иницировать реакции разложения углеводородов на стадии роста цепи.

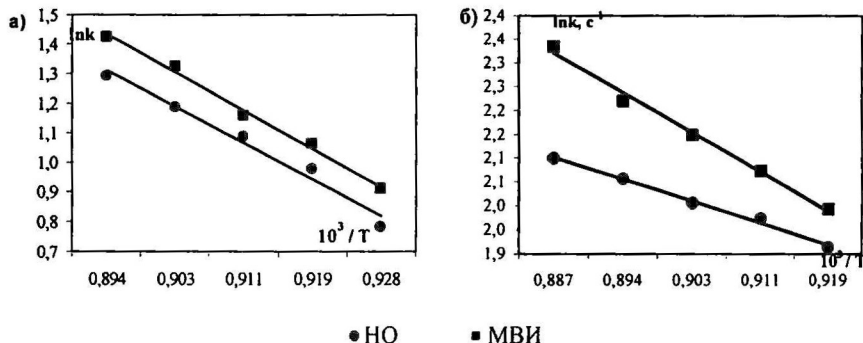


Рис.8 – Аррениусовые зависимости констант скорости распада (а) этана и (б) n-бутана в присутствии необработанного (НО) и предварительно обработанного микроволновым излучением (МВИ) технологической воды.

По первому пути, инициатор разлагается при более низких температурах, чем пиролизуемые углеводороды. В результате, образуются свободные радикалы, которые иницируют разложение углеводородов. К таким инициаторам относятся пероксиды, диазометан, этиленоксид. Ко второму типу инициаторов относятся такие соединения как водород, хлор- и бромоводород. Эти инициаторы разлагаются на стадии развития цепи, а радикалы образуемые из этих соединений, более активные, чем радикалы, которые образуются в результате разложения углеводородов. На данном этапе, выявить по какому из двух путей протекают реакции инициирования разложения углеводородов в присутствии обработанной МВИ воды достаточно сложно.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность интенсификации процесса пиролиза углеводородов путем предварительной микроволновой обработки воды, используемой для получения пара разбавления.

2. Установлено, что проведение пиролиза прямогонного бензина в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды приводит:

- к увеличению образования этилена и пропилена, в среднем, на 10 и 7 % отн., соответственно;
- к снижению образования побочных продуктов – неароматических углеводородов и тяжелой смолы пиролиза, в среднем, на 37 и 33 % отн.;

- к увеличению образования бензола на 24 % отн. при неизменном суммарном выходе фракции ароматических углеводородов C6-C8;

- к снижению образования кокса на 30 % отн.

3. Установлено, что проведение пиролиза газообразного сырья – бутановой фракции и этана – в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды приводит:

- к увеличению образования этилена, в среднем, на 7 % отн.;

- к снижению образования кокса на 14 и 23 % отн., соответственно.

4. Показана принципиальная возможность использования более тяжелого прямогонного бензина (с высокой температурой конца кипения и с более высоким содержанием ароматических углеводородов, чем в обычном прямогонном бензине) в качестве сырья пиролиза без потерь образования целевых продуктов пиролиза и с меньшим коксообразованием.

5. Построена математическая модель пиролиза углеводородов в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды, адекватно описывающая всю совокупность экспериментально полученных зависимостей.

6. Предложена технологическая схема обработки микроволновым излучением технологической воды и пара разбавления на заводе Этилена ОАО "Нижекамскнефтехим".

7. Экономический эффект от внедрения данной разработки может составить свыше 1,5 млрд.руб.

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатской диссертации:

1. Якупов, А. А. Интенсификация процесса термического пиролиза углеводородов с использованием микроволнового излучения / А. А. Якупов, А.М. Екимова, А. Ш. Зиятдинов, Х. Х. Гильманов, А. Г. Лиакумович, Р. А. Ахмедьянова, Р. С. Яруллин, Х. В. Мустафин, Р. Ф. Мюллер // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – №6. – С.22 – 24.

2. Курицын, В. А. Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина в крупнотоннажной печи типа SRT-VI / В. А. Курицын, Д. В. Арапов, А. М. Екимова, А. А. Якупов // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №3. – С.37 – 42.

3. Якупов, А. А. Ингибирование образования кокса при пиролизе углеводородов воздействием микроволнового излучения / А. А. Якупов, В. М. Бусыгин, Х. Х. Гильманов, А. М. Екимова, А. Ш. Зиятдинов, А. Г. Лиакумович, Р. А. Ахмедьянова, Р. С. Яруллин, Х. В. Мустафин, Р. Ф. Мюллер // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – №1. – С.20 – 25.

Материалы конференций:

1. Якупов, А.А. Интенсификация процесса парового пиролиза прямогонного бензина путем предварительной микроволновой обработки воды, используемой для получения водяного пара / А. А. Якупов, А. М. Екимова, А. Ш. Зиятдинов, А. Г. Лиакумович, Р. А. Ахмедьянова // Материалы докладов международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2006». – Уфа, 2006г. – С.169 – 171.
2. Якупов, А.А. Интенсификация процесса пиролиза / А. А. Якупов, А. М. Екимова, А. Ш. Зиятдинов, А. Г. Лиакумович, Р. А. Ахмедьянова // Материалы докладов научной сессии Казанского государственного технологического университета. – Казань, 2006. – С.66.
3. Якупов, А.А. Интенсификация процесса термического пиролиза углеводородов с использованием микроволнового излучения / А. А. Якупов, А.М. Екимова, Р. А. Ахмедьянова // Материалы докладов 12-ой международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». – Казань, 2008. – С.17.

Соискатель



А.А.Якупов

Заказ № 15

Тираж 80 экз.

Офсетная типография КГТУ 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68

10 =